

学校编码: 10384
学号: 33120121152668

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

便携式等离子激元增强拉曼光谱检测前处理仪研制与
应用

**Instrumentation and Application of two Portable Pretreat-
ing Systems for a Speedy Plasmon-Enhanced Raman Spec-
troscopy Detection**

倪伟全

指导教师姓名: 何坚 教授

范贤光 副教授

专 业 名 称: 电子与通信工程

论文提交日期: 2015 年 月

论文答辩时间: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2015 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

食品安全问题严重威胁着国民生命健康，已经成为人民群众时刻关注的焦点问题。检测食品安全的仪器方法有多种。其中，便携式光谱仪在食品安全现场快速分析中已经发挥巨大的作用。但往往由于现场样品比较复杂，需要处理后才能使用光谱仪进行检测和分析，因此在一定程度上限制了它的使用范围。实验室前处理方法虽然行之有效，但是过程繁琐耗时，同时也不适合现场使用。

本文在食品安全领域，针对几类常见食品添加剂检测前处理技术做了相关的研究，研制了两种食品安全快速检测前处理仪器与相应的检测方法，本文的研究成果如下：

研制了一种便携式快速等离激元增强拉曼光谱检测前处理仪器，用于食品中罗丹明 B 或类罗丹明 B 物质的提取分离。该仪器结合表面增强拉曼光谱技术，将实验室常规的前处理方法创新性的集成在一台仪器内，解决了实验室操作效率低，人为操作误差大等问题。仪器由超声波提取单元、加热抽气挥发单元、尾气净化与吸收单元以及控制系统四个功能模块组成，并设有触屏液晶人机交互界面。整个工作流程包括超声提取、液液萃取和溶剂加热抽气挥发三个环节。应用该仪器提取分离辣椒制品等多个样品，并通过拉曼光谱仪检测，测定结果与实验室常规前处理提取方法相比无明显差异，但是检测时间缩短了一半。

研制了一种针对食品中残留二氧化硫的前处理仪器，主要对食品中残留的二氧化硫或亚硫酸盐等物质的提取分离，将蒸馏、冷凝、吸收等前处理操作集成于一台仪器中。该仪器具有便携、操作简便、提取样品时间短等优点，满足现场快速检测的前处理需求。该仪器主要是由加热蒸馏单位、冷却吸收单位、控制系统以及良好的人机交互界面组成。以四种实际样品中二氧化硫使用超标为实验对象，结合表面增强拉曼光谱技术，实验结果表明：与常规实验室前处理方法相比，检测结果无显著差异，但是整个实验过程效率却大大提高。

本文中所研制的两台仪器已经成功地应用于食品安全现场快速检测分析过程中，取到良好的实验效果。

关键字：样品前处理仪器；罗丹明 B；二氧化硫；

Abstract

The problem of food safety seriously threat to Chinese life and health and become the focus of people's attention. There are a variety of detection methods and instruments for food safety. Portable Raman spectrometer has played an important role in the field of quick onsite analysis, but because real samples are more complex, they need pretreatment before determination and analysis. So to some extent, the range of spectrometer's use is limited. Even though Routine laboratory pretreatment is effective, but the process is cumbersome and time-consuming, not suitable for on-site use.

In this thesis, several sample pretreatment technologies of detecting food additive were researched. Two portable and fast sample pretreatment apparatuses and the relevant detection methods were developed. The research results are as follows:

A novel instrumentation of a portable pretreating system for a Speedy Plasmon-enhanced Raman Spectroscopy Detection was developed, which can be applied to extract and separate Rhodamine B in foods. The instrument combined with surface enhanced Raman spectroscopy, creatively integrated with routine laboratory pretreatment and solved inefficiency and artificial operation error. The apparatus consists of four functional modules: ultrasonic extraction unit, heating unit, exhaust gas evaporation and absorption unit and control system. In addition, man-machine interface control by a touch screen is designed. The whole treatment process needs three steps: ultrasonic extraction, liquid-liquid extraction and solvent evaporation by heating and pumping. The apparatus was applied to separate several samples such as capsicum products and Raman spectroscopy was used to detect samples. Compared with conventional laboratory pretreatment method, the PERS spectra achieved by two methods were little changed, but the experiment time was halved.

A pretreatment apparatus aiming for extraction and separation sulfur dioxide retained in foods was developed. The apparatus creatively integrated with routine laboratory pretreatment such as distillation, condensation, absorption. It has many virtues like portable, low power consumption and convenient operation, short ex-

traction time and sound repeatability. Therefore, it can meet the requirements of on-site rapid detection pretreatment. The apparatus consist of heating distillation unit, absorption cooling unit, control system and good interactive interface. For test this apparatus performance, four real samples contained excessive sulfur dioxide were taken as experiment objects. The detection result showed: compared with conventional laboratory pretreatment method, the PERS spectra achieved by two methods were little changed, but the whole experiment efficiency is greatly improved.

Two apparatus developed in the thesis have been successfully applied into the process of rapid detection analysis in the field of food safety and get a good experiment effect.

Key words: sample pretreatment apparatus; Rhodamine B; sulfur dioxide.

目 录

| | |
|----------------------------|-----|
| 摘 要..... | I |
| Abstract..... | II |
| 目 录..... | IV |
| Table of Contents | VII |
| 第一章 绪论..... | 1 |
| 1.1 课题背景及意义 | 1 |
| 1.2 国内外研究概况 | 4 |
| 1.2.1 固体样品前处理技术..... | 4 |
| 1.2.1.1 索氏萃取..... | 4 |
| 1.2.1.2 超临界流体萃取..... | 5 |
| 1.2.1.3 微波辅助萃取..... | 6 |
| 1.2.2 液体样品前处理技术..... | 7 |
| 1.2.3 气体样品前处理技术..... | 8 |
| 1.3 样品前处理技术的发展 | 9 |
| 1.4 本文研究工作重点 | 10 |
| 第二章 样品前处理方法原理介绍 | 12 |
| 2.1 超声波萃取 | 12 |
| 2.1.1 超声波萃取原理..... | 12 |
| 2.1.2 超声波提取设备..... | 13 |
| 2.2 液-液萃取 | 14 |
| 2.2.1 液-液萃取原理 | 14 |
| 2.2.2 液-液萃取仪器 | 15 |
| 2.3 蒸馏 | 15 |
| 2.3.1 蒸馏原理..... | 15 |
| 2.3.2 蒸馏设备..... | 16 |
| 2.4 本章小结 | 16 |
| 第三章 罗丹明 B 快速前处理仪器的研制 | 17 |
| 3.1 仪器设计方案 | 17 |
| 3.1.1 仪器功能需求..... | 17 |
| 3.1.2 总体方案..... | 17 |
| 3.2 仪器机械结构设计 | 18 |
| 3.2.1 加热挥发装置..... | 19 |

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| 3.2.2 尾气吸收处理装置..... | 20 |
| 3.2.3 仪器整体结构..... | 21 |
| 3.3 仪器硬件电路设计 | 23 |
| 3.3.1 电路总体设计框架..... | 23 |
| 3.3.2 主控电路..... | 24 |
| 3.3.2.1 控制芯片的选择..... | 24 |
| 3.3.2.2 嵌入式系统电路..... | 25 |
| 3.3.3 控制电路..... | 30 |
| 3.3.3.1 电压转换电路..... | 30 |
| 3.3.3.2 外部驱动电路..... | 31 |
| 3.3.3.3 温度控制电路..... | 31 |
| 3.3.3.4 双向可控硅电路..... | 33 |
| 3.4 嵌入式控制程序 | 34 |
| 3.4.1 控制程序架构..... | 35 |
| 3.4.2 关键程序设计..... | 35 |
| 3.4.2.1 触摸屏显示程序设计..... | 36 |
| 3.4.2.2 触摸屏操作程序设计..... | 38 |
| 3.4.2.3 PID 温控程序设计..... | 40 |
| 3.5 本章小结 | 42 |
| 第四章 二氧化硫、亚硫酸盐样品前处理设备的研制 | 43 |
| 4.1 仪器系统设计 | 43 |
| 4.1.1 仪器功能需求..... | 43 |
| 4.1.2 仪器总体设计..... | 43 |
| 4.2 仪器机械结构设计 | 44 |
| 4.2.1 加热结构设计..... | 44 |
| 4.2.2 冷凝结构设计..... | 45 |
| 4.3 仪器硬件设计 | 47 |
| 4.4 控制程序设计 | 50 |
| 4.5 本章小结 | 50 |
| 第五章 样品前处理仪器在食品检测方面的应用 | 52 |
| 5.1 食品中罗丹明 B 的快速检测..... | 52 |
| 5.1.1 引言..... | 52 |
| 5.1.2 实验部分..... | 52 |
| 5.1.2.1 仪器与试剂..... | 52 |

| | |
|------------------------------------|-----------|
| 5.1.2.2 样品前处理及罗丹明 B 的提取 | 53 |
| 5.1.2.3 罗丹明 B 的拉曼检测 | 53 |
| 5.1.3 实验结果讨论 | 54 |
| 5.2 食品中二氧化硫、亚硫酸盐的快速检测 | 55 |
| 5.2.1 引言 | 55 |
| 5.2.2 实验部分 | 56 |
| 5.2.2.1 仪器与试剂 | 56 |
| 5.2.2.2 二氧化硫或亚硫酸盐前处理及拉曼检测 | 56 |
| 5.2.3 实验结果讨论 | 57 |
| 5.3 本章小结 | 57 |
| 第六章 总结与展望 | 59 |
| 参考文献 | 61 |
| 硕士期间的科研成果 | 68 |
| 论文 | 68 |
| 专利 | 68 |
| 致谢 | 70 |

Table of Contents

| | |
|--|-----------|
| Abstract in Chinese..... | I |
| Abstract..... | II |
| Contents in Chinese | IV |
| Chapter 1 Introduction..... | 1 |
| 1.1 The background and significance of the research..... | 1 |
| 1.2 Overseas and Domestic Research Status | 4 |
| 1.2.1 Solid sample preparation technology | 4 |
| 1.2.1.1 Soxhlet extraction | 4 |
| 1.2.1.2 Supercritical fluid extraction technique | 5 |
| 1.2.1.3 Microwave-assisted extraction..... | 6 |
| 1.2.2 Liquid sample pretreatment technology..... | 7 |
| 1.2.3 Gas sample pretreatment technology | 8 |
| 1.3 Development of sample pretreatment technology | 9 |
| 1.4 Major Research Contents..... | 10 |
| Chapter 2 Sample pretreatment methods and apparatuses | 12 |
| 2.1 Supersonic extraction | 12 |
| 2.1.1 The principle of ultrasonic extraction | 12 |
| 2.1.2 The apparatuses of ultrasonic extraction..... | 13 |
| 2.2 Liquid-liquid extraction | 14 |
| 2.2.1 The principle of ultrasonic extraction | 14 |
| 2.2.2 The apparatuses of ultrasonic extraction..... | 15 |
| 2.3 Steam distillation..... | 15 |
| 2.3.1 The principle of steam distillation | 15 |
| 2.3.2 The apparatuses of steam distillation | 16 |
| 2.4 Chapter Summary..... | 16 |
| Chapter 3 Development of pretreatment apparatus aiming | |
| at Rhodamine B..... | 17 |
| 3.1 Overall Design of apparatus System | 17 |
| 3.1.1 Functional demand of the apparatus | 17 |
| 3.1.2 The overall design..... | 17 |
| 3.2 Design of mechanical structure..... | 18 |
| 3.2.1 Component of heating and evaporation | 19 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.2 Component of exhaust gas and absorption | 20 |
| 3.2.3 Integral structure | 21 |
| 3.3 Hardware Design of the apparatus | 23 |
| 3.3.1 Overall design framework of circuit | 23 |
| 3.3.2 Master control circuit | 24 |
| 3.3.2.1 The selection of MPU | 24 |
| 3.3.2.2 An embedded system circuit | 25 |
| 3.3.3 Control circuit | 30 |
| 3.3.3.1 Voltage conversion circuits | 30 |
| 3.3.3.2 The external drive circuit | 31 |
| 3.3.3.3 Temperature controlling circuit | 31 |
| 3.3.3.4 Triac circuit | 33 |
| 3.4 Control program | 34 |
| 3.4.1 Structure of control program | 35 |
| 3.4.2 Design of key programs | 35 |
| 3.4.2.1 Design of touch screen display programs | 36 |
| 3.4.2.2 Design of touch screen operation programs | 38 |
| 3.4.2.3 Design of PID temperature control programs | 40 |
| 3.5 Chapter Summary | 42 |
| Chapter 4 Development of sample preparation aiming at sulfite .. | 43 |
| 4.1 Design of instrument system | 43 |
| 4.1.1 Functional demand of the instrument | 43 |
| 4.1.2 The overall design | 43 |
| 4.2 Design of mechanical structure | 44 |
| 4.2.1 Structure design of heater | 44 |
| 4.2.2 Structure design of condenser | 45 |
| 4.3 Hardware Design of the instrument | 47 |
| 4.4 Design of control program | 50 |
| 4.5 Chapter Summary | 50 |
| Chapter 5 Application of sample preparation instrument | |
| in food detection | 52 |
| 5.1 Rapid detection of Rhodamine B in foods | 52 |
| 5.1.1 Introduction | 52 |
| 5.1.2 Experiments | 52 |

| | |
|--|-----------|
| 5.1.2.1 Instruments and reagents..... | 52 |
| 5.1.2.2 Extraction of Rhodamine B | 53 |
| 5.1.2.3 Raman detection of Rhodamine B | 53 |
| 5.1.3 Experimental results and discussion | 54 |
| 5.2 Rapid detection of sulfur dioxide or sulfite in foods | 55 |
| 5.2.1 Introduction..... | 55 |
| 5.2.2 Experiments | 56 |
| 5.2.2.1 Instruments and reagents..... | 56 |
| 5.2.2.2 Sample pretreatment and Raman detection..... | 56 |
| 5.2.3 Experimental results and discussion | 57 |
| 5.3 Chapter Summary..... | 57 |
| Chapter 6 Summarization and prospect..... | 59 |
| References | 61 |
| Research achievements during master education..... | 68 |
| Journal papers..... | 68 |
| Patents..... | 68 |
| Acknowledgement..... | 70 |

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 课题背景及意义

食品是各种供给人类食用的物质总称，具有营养、感官、调节等功能，影响着人类的生长发育。食品的安全是基本的质量要求，也是人民大众健康的基本保障，这关系到群众的人身安全的重大问题^[1]。

随着中国经济快速发展，人们生活水平和生活质量不断提高，食品安全问题接连不断，问题日益突出^[2]。食品安全问题，不仅影响到人类的身体健康，而且也影响到国家的经济发展、食品进出口等多方面问题^[3]。影响食品安全问题的因素非常繁杂，有致病性微生物、重金属污染、蔬菜水果上农药残留以及其他危害人体健康物质，形式各种各样^[4]。其中，违禁食品添加剂就是其中一类，且不容易被消费者察觉。具有致癌性的罗丹明 B（Rhodamine B, RhB）因价格低廉、色泽红艳、稳定性强等特点，常被谋取个人利益的商家用作食品添加剂，给人们饮食安全造成了很大威胁^[5]。据报道，2011年3月，重庆市某质监局从重庆火锅研究所生产的火锅底料、麻辣鱼底料中，检验出含有害物质-罗丹明 B^[6]。此外，二氧化硫或亚硫酸盐也作为一种食品添加剂，被广泛地运用在食品加工过程中，但是一些不法商贩在食品中大量地添加二氧化硫及其盐类^{[7][8]}。二氧化硫或亚硫酸盐在食品加工过程中，起到防腐、漂白、抗氧化作用，尤其是腌制食品加工中，违规过量添加二氧化硫，导致二氧化硫超标，对长期食用者可能造成肝脏、肾脏等的严重损伤，严重可能导致肺部病变，中毒性肝硬化。据报道，2014年3月，广州市工商局日前公布2013年第四季度食品抽样检验情况，其中凉果蜜饯类合格率最低。凉果蜜饯近九成上黑榜二氧化硫残留量超标。

国内目前尚无检测食品中含有罗丹明 B 的国家标准方法，2010年国家质量监督检验检疫总局发布行业标准 SN/T2430—2010《进出口食品中罗丹明 B 的检测方法》，适用于腊鱼、腊肉、香肠、果汁、果酱、辣椒粉、辣椒油、糖果、话梅、葱头及饼干中罗丹明 B 的测定^[9]。该标准方法中，样品从食品中提取后，

经过凝胶色谱系统净化，接着使用液相色谱—荧光检测器或液相色谱—质谱/质谱仪测定，但是凝胶色谱净化系统价格昂贵，且操作复杂、检测时间长，很难用于现场快速检测^{[10][11]}。罗丹明 B 快速检测方法，市面上也有根据固相萃取原理所开发的罗丹明 B 快速检测方法，但该方法主要是根据肉眼观察固相萃取柱上的红色条带进行判断是否含有罗丹明 B，容易出现假阳性，且准确度低，检测灵敏度也不高，也无法满足食品安全监管部门现场执法的高效准确的检测要求。因此，需要重新改善检测方法或者开发新的检测仪器。

食品中 SO_2 的使用范围、使用量以及残留量，我国《食品添加剂使用卫生标准》^[12]都做出了明确的说明。食品中含有 SO_2 或者亚硫酸盐的残留量检测主要依据 GB/T5009.34-2003《食品中亚硫酸盐的测定》^[13]，具体检测方法有如下两种，第一种是蒸馏后用直接碘量法测定；第二种是盐酸副玫瑰苯胺比色法^[14-16]。虽然盐酸副玫瑰苯胺法和蒸馏后碘量法定量准确，但这两种方法都需要复杂的样品前处理，且测定时间长。此外，方法一需用三氧化二砷完成碘标液标定，实验中滴定终点溶液的颜色变化不明显，难以分辨，误差较大^[14]。而且三氧化二砷是一种剧毒物质，较危险。方法二所使用的试剂四氯汞钠吸收液含有剧毒，实验过程中用量大，易造成环境中的汞污染，不利于食品中二氧化硫含量的快速检测。其他的检测方法如离子色谱法、化学发光法、气相色谱法、电化学法等^[7]，都需要对样品进行复杂的前处理操作，需要有专业技术人员利用专门的仪器进行测试，测试时间长，难以普及到一些监管部门现场快速测。

食品安全问题涉及范围广，食品的种类多样，给政府监管部门带来了很大的不便。无论是采用国家标准检测方法还是市面上快速检测方法，都并不是最理想、最高效的检测方法。食品中添加剂种类以及含量的分析是在复杂的基质中对低浓度待测物质进行定性或定量检测分析，通常需要经过样品制备、提纯、富集、分离、检测和综合分析等操作步骤^{[17][18]}。一般地，一个完整的样品分析过程，从采样开始到得到最终结论，大致可以分为 4 个步骤：①样品收集；②样品前处理；③仪器分析测定；④数据处理与报告结论^[19-21]。统计分析表明，这 4 步骤中各个步骤所需要的时间相差很大，它们占全部分析时间的比例分别为样品采集 6.0%，样品前处理 61.0%，分析测定 6.0%，数据处理与报告结论

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.